PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C10L 1/22, 1/18, 1/24, 10/00, 10/04

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/47698

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

17. August 2000 (17.08.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/00911

A1

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Februar 2000 (05.02.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 05 211.5

9. Februar 1999 (09.02.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWAHN, Harald [DE/DE]: Schloßstrasse 68, D-69168 Wiesloch (DE). POSSELT, Dietmar [DE/DE]; Ziegelhäuser Landstrasse 7, D-69120 Heidelberg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: FUEL COMPOSITION

(54) Bezeichnung: KRAFTSTOFFZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract

The invention relates to a fuel composition which is contained in a larger amount of motor petrol. Said composition comprises an aromatics content of 42 vol. % at most and a sulphur content of 150 wt. % ppm at most as well as a smaller amount of at least one motor petrol additive which has a detergent effect or which inhibits the wear of valve seats. Said additive is provided with at least one hydrophobic hydrocarbon radical with a numeric mean molecular weight of 85 to 20,000 and at least one polar grouping.

(57) Zusammenfassung

Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend in einer grösseren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 42 Vol.-% und einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleisshemmender Wirkung, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung aufweist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
ВВ	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
СМ	Kamerun		Korea	PL	Polen	_ ,,	
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Kraftstoffzusammensetzung

Beschreibung

verursacht werden.

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kraftstoffzusammensetzung enthaltend in einer größeren Menge einen speziellen Ottokraftstoff sowie in einer kleineren Menge ausgewählte Ottokraftstoff-additive.

10

Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden in zunehmendem Maße
durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der
Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und
15 die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch mage-20 rer, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffad25 ditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z.B.: M.Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J.
Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

30 Weiterhin taucht bei Ottomotoren älterer Bauart das Problem des Ventilsitzverschleißes beim Betreiben mit bleifreien Ottokraftstoffen auf. Hiergegen wurden ventilsitzverschleißhemmende Additive auf Basis von Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen entwickelt.

35

Moderne Ottomotoren erfordern für einen störungsfreien Einsatz Kraftstoffe mit einem komplexen Eigenschaftsprofil, das nur in Kombination mit entsprechenden Ottokraftstoffadditiven gewährleistet werden kann. Derartige Ottokraftstoffe bestehen in der Regel

- 40 aus einem komplexen Gemisch chemischer Verbindungen und sind durch physikalische Größen charakterisiert. Das Zusammenspiel zwischen Ottokraftstoffen und entsprechenden Additiven ist aber bei den bekannten Kraftstoffzusammensetzungen hinsichtlich der reinigenden bzw. reinhaltenden und der ventilsitzverschleißhemm-
- 45 denden Wirkung noch verbesserungsbedürftig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine wirksamere Ottokraftstoff-Ottokraftstoffadditiv-Zusammensetzung zu finden.

Demgemäß wurde eine Kraftstoffzusammensetzung gefunden, welche in 5 einer größeren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 42 Vol.-% und einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung, enthält, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_N) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus

- (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
 - (b) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen,
- 20 (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
 - (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
- (f) Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,
- 35 (g) Carbonsäureestergruppen,
 - (h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen und
 - (i) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen
- 45 aufweist.

40

Der Aromatengehalt des Ottokraftstoffes beträgt vorzugsweise maximal 40 Vol.-%, insbesondere maximal 38 Vol.-%. Bevorzugte Bereiche für den Aromatengehalt liegen bei 20 bis 42 Vol.-%, insbesondere bei 25 bis 40 Vol.-%.

5

Der Schwefelgehalt des Ottokraftstoffes beträgt vorzugsweise maximal 100 Gew.-ppm, insbesondere maximal 50 Gew.-ppm. Bevorzugte Bereiche für den Schwefelgehalt liegen bei 0,5 bis 150 Gew.-ppm, insbesondere bei 1 bis 100 Gew.-ppm.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Ottokraftstoff einen Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%, vorzugsweise maximal 18 Vol.-%, insbesondere maximal 10 Vol.-%, auf. Bevorzugte Bereiche für den Olefingehalt liegen bei 6 bis 21 Vol.-%, insbesondere bei 15 7 bis 18 Vol.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der Ottokraftstoff einen Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-%, insbesondere maximal 0,9 Vol.-%, auf. Bevorzugte Bereiche für den 20 Benzolgehalt liegen bei 0,5 bis 1,0 Vol.-%, insbesondere bei 0,6 bis 0,9 Vol.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der Ottokraftstoff einen Sauerstoffgehalt von maximal 2,7 Gew.-%, 25 vorzugsweise von 0,1 bis 2,7 Gew.-%, vor allem von 1,0 bis 2,7 Gew.-%, insbesondere von 1,2 bis 2,0 Gew.-%, auf.

Besonders bevorzugt wird ein Ottokraftstoff, welcher gleichzeitig einen Aromatengehalt von maximal 38 Vol.%, einen Olefingehalt von 30 maximal 21 Vol.-%, einen Schwefelgehalt von maximal 50 Gew.-ppm, eine Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-% und eine Sauerstoffgehalt von 1,0 bis 2,7 Gew.-% aufweist.

Der Gehalt an Alkoholen und Ethern im Ottokraftstoff ist 35 normalerweise relativ niedrig. Typische maximale Gehalte sind für Methanol 3 Vol.-%, für Ethanol 5 Vol.-%, für Isopropanol 10 Vol.-%, für tert.-Butanol 7 Vol.-%, für Isobutanol 10 Vol.-% und für Ether mit 5 oder mehr C-Atomen im Molekül 15 Vol.-%.

40 Der Sommer-Dampfdruck des Ottokraftstoffes beträgt üblicherweise maximal 70 kPa, insbesondere 60 kPa (jeweils bei 37°C).

Die Research-Octan-Zahl ("ROZ") des Ottokraftstoffes beträgt in der Regel 90 bis 100. Ein üblicher Bereiche für die entsprechende 45 Motor-Octan-Zahl ("MOZ") liegt bei 80 bis 90.

Die genannten Spezifikationen werden nach üblichen Methoden bestimmt (DIN EN 228).

Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den Ottokraftstoffadditisen, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (M_N) von 85 bis 20 000, insbesondere von 113 bis 10 000, vor allem von 300 bis 5000. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen (a), (c), (h) und (i), kommen der Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylrest mit jeweils $M_N = 300$ bis 5000, insbesondere 500 bis 2500, vor allem 750 bis 2250, in Betracht.

Als einzelne Ottokraftstoffadditive mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung seien die folgenden genannt.

Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von 20 Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen - meist in der α - und β -Position) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit $M_{\rm N}$ = 300 bis 5000. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem 25 Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew. % n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus 30 der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der β - und γ -Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon 35 zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten hochreaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen 40 sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 mit Stick-

45 oxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 97/03946 beschrieben sind.

WO 00/47698 PCT/EP00/00911 5

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen, (b) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades P=5 bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 96/03367 und WO-A 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutanen (z.B. α,β -Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen 15 (z.B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobutan) dar.

Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $M_N=300$ bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A 476 485 beschrieben sind.

Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetall25 salze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von
C2-C40-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse
von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu
den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt
30 sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung
von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen einge35 setzt werden.

Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetalloder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters,
40 wie er insbesondere in der EP-A 639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen
Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

45

Polyoxy- C_2 - bis C_4 -alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C_2 - bis C_{60} -Alkanolen, C_6 - bis C_{30} -Alkandiolen, Monooder Di- C_2 - C_{30} -alkylaminen, C_1 - C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder

- 5 C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in
- 10 EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die ent-

15 sprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindest-

- 20 viskosität von 2 mm²/s bei 100°C, wie sie insbesondere in DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw.- polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen.
- 25 Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, late, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.
- 30 Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy-und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (h) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_{\rm N}=300$ bis 5000
- 35 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in 40 US-A 4 849 572 beschrieben.

Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende

Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobuten45 substituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetrae-thylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die polyisobutenyl-

substituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N=300$ bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

5

Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

- 10 Die erfindungsgemäße Kraftstoffzusammensetzung kann darüber hinaus noch weitere übliche Komponenten und Additive enthalten. Hier
 sind in erster Linie Trägeröle ohne ausgeprägte Detergenzwirkung
 zu nennen, beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 500
- 15 bis 2000", und synthetische Trägeröle auf Basis von Olefinpolymerisaten mit $M_N=400$ bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), von Polyalphaolefinen oder Polyinternalolefinen.
- 20 Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel (bei Bereitstellung von Additivpaketen) kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Solvent Naphtha, in Betracht.
- Weitere übliche Additive sind Korrosionsinhibitoren, beispiels25 weise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei
 Buntmetallkorrosionsschutz, Antioxidantien oder Stabilisatoren,
 beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-
- 30 tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxy-
- 35 acetamide oder Ricinusöl sowie Farbstoffe (Marker). Manchmal werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

Für die erfindungsgemäße Kraftstoffzusammensetzung kommen weiter40 hin insbesondere Kombinationen des beschriebenen Ottokraftstoffes
mit einer Mischung aus Ottokraftstoffadditiven mit der polaren
Gruppierung (f) und Korrosionsinhibitoren und/oder Schmierfähigkeitsverbesserern auf Basis von Carbonsäuren oder Fettsäuren,
welche als monomere und/oder dimere Species vorliegen können, in
45 Betracht. Typische Mischungen dieser Art enthalten Polyisobutenamine in Kombination mit alkanolgestarteten Polyethern wie Tri-

decanol- oder Isotridecanolbutoxylaten oder -propoxylaten, Poly-

8

isobutenamine in Kombination mit alkanolgestarteten Polyetheraminen wie Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylat-Ammoniak-Umsetzungsprodukten und alkanolgestartete Polyetheramine wie Tridecanol- oder Isotridecaolbutoxylat-Ammoniak-Umsetzungsprodukte 5 in Kombination mit alkanolgestarteten Polyethern wie Tridecanoloder Isotridecanolbutoxylaten oder -propoxylaten, jeweils zusammen mit den genannten Korrosionsinhibitioren bzw. Schmierfähigkeitsverbesserern.

10 Die genannten Ottokraftstoffadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) sowie die sonstigen erwähnten Komponenten werden dem Ottokraftstoff zudosiert und entfalten dort ihre Wirkung. Die Komponenten bzw. Additive können dem Ottokraftstoff einzeln oder als vorher zubereitetes Konzentrat ("Additivpaket") zugegeben 15 werden.

Die genannten Ottokraftstoffadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) werden dem Ottokraftstoff üblicherweise in einer Menge von 1 bis 5000 Gew.-ppm, insbesondere 5 bis 3000 Gew.-ppm, vor allem 10 bis 1000 Gew.-ppm, zugegeben. Die sonstigen erwähnten Komponenten und Additive werden, wenn gewünscht, in hierfür üblichen Mengen zugesetzt.

Bei der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzung läßt sich überraschenderweise mit deutlich weniger Detergenz oder ventilsitzverschleißhemmendem Mittel die gleiche reinigende oder reinhaltende bzw. ventilsitzverschleißhemmende Wirkung erzielen wie bei herkömmlichen Kraftstoffzusammensetzungen des Standes der Technik. Weiterhin resultiert bei Einsatz der gleichen Mengen an Detergenz oder ventilsitzverschleißhemmendem Mittel bei der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzung gegenüber herkömmlichen Kraftstoffzusammensetzungen überraschenderweise eine deutlich bessere reinigende oder reinhaltende bzw. ventilsitzverschleißhemmende Wirkung.

Weiterhin zeigt die erfindungsgemäße Kraftstoffzusammensetzung zusätzlich dahingehend Vorteile, daß weniger Ablagerungen im Brennraum des Ottomotors gebildet werden und daß weniger Additiv über die Kraftstoffverdünnung in das Motorenöl eingetragen wird.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

35

40

Beispiele:

Als Ottokraftstoffe wurden die in Tabelle 1 aufgeführten mit der entsprechend angegebenen Spezifikation eingesetzt, wobei OK 1 5 einen typischen handelsüblichen Kraftstoff darstellt.

Tabelle 1

10	Spezifikation	OK1 (zum Vergleich)	OK2 (erfindungsgemäß)
10	Aromatengehalt [Vol%]	48,4	41,8
	Benzolgehalt [Vol%]	2,0	1,0
15	Olefingehalt [Vol%]	22,6	7,8
	Sauerstoffgehalt [Gew%]	0,5	1,7
	Schwefelgehalt [Gewppm]	245	90
20	Sommer-Dampfdruck (bei 37°C) [kPa]	78,4	69,3

Herstellung der Kraftstoffzusammensetzungen

Beispiel 1 (Vergleichsversuch)

700 mg eines Polyisobutenamins, hergestellt durch Hydroformy-lierung und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak von hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N=1000$ und Verdünnung zu gleichen Gew.-Teilen mit C_{10} - C_{14} -Paraffin (Kerocom® PIBA der Fa. BASF Aktiengesellschaft), wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

35 Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

700 mg des gleichen Polyisobutenamins wie in Beispiel 1 wurden in 1 kg OK2 gemäß Tabelle 1 gelöst.

40 Beispiel 3 (Vergleichsversuch)

600 mg einer handelsüblichen Additvzusammensetzung für Ottokraftstoffe, enthaltend in einer üblichen Menge ein Detergenz mit Carbamatgruppen gemäß Gruppierung (f), wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

10

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

600 mg der gleichen handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe wie in Beispiel 3 wurden in 1 kg OK2 gemäß Ta-5 belle 1 gelöst.

Beispiel 5 (Vergleichsversuch)

400 mg einer handelsüblichen Additivzusammensetzung für Otto- 10 kraftstoffe, enthaltend ein Detergenz, hergestellt durch Chlorierung und anschließende Aminierung von Polyisobuten mit $M_N=950$ mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen, wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

15 Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

400 mg der gleichen handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe wie in Beispiel 5 wurden in 1 kg OK2 gemäß Tabelle 1 gelöst.

20

Beispiel 7 (Vergleichsversuch)

750 m einer handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe, enthaltend 50 Gew.-% des gleichen Polyisobutenamins wie in Beispiel 1 sowie mineralische und synthetische Trägeröle und Korrosionsschutz jeweils in hierfür üblichen Mengen (Keropur® 3222 der Fa. BASF Aktiengesellschaft), wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

30 Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

350 mg der gleichen handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe wie in Beispiel 7 wurden in 1 kg OK2 gemäß Tabelle 1 gelöst.

35

Beispiel 9 (Vergleichsversuch)

500 mg einer handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe, enthaltend 60 Gew.-% des gleichen Polyisobutenamins 40 wie in Beispiel 1 sowie mineralisches Trägeröl und Korrosionsschutz jeweils in hierfür üblichen Mengen (Keropur® 3233 der Fa. BASF Aktiengesellschaft), wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

11

Beispiel 10 (erfindungsgemäß)

500 mg der gleichen handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe wie in Beispiel 9 wurden in 1 kg OK2 gemäß Ta-5 belle 1 gelöst.

Beispiel 11 (Vergleichsversuch)

700 mg einer Mischung aus 50 Gew.-% des gleichen Polyisobuten10 amins wie in Beispiel 1 und 50 Gew.-% eines handelsüblichen Verschleißschutzadditivs (Kerocom® 3280 der Fa. BASF
Aktiengesellschaft) wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 12 (erfindungsgemäß)

15

700 mg der gleichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe wie in Beispiel 11 wurden in 1 kg OK2 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Anwendungstechnische Untersuchungen

20

Beispiel 13 (Vergleichsversuch)

Ottokraftstoff gemäß Beispiel 1 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe 25 von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor gemäß CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additiverten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert.

30

Beispiel 14 (erfindungsgemäß)

Ottokraftstoff gemäß Beispiel 2 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe 35 von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Vergleich 2u Beispiel 13 mit der gleichen Menge Kraftstoffadditiv eine komplette Reinhaltung der Einlaßventile erreicht wird.

Beispiel 15 (Vergleichsversuch)

45 Ottokraftstoff gemäß Beispiel 3 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-

Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert.

5

Beispiel 16 (erfindungsgemäß)

Ottokraftstoff gemäß Beispiel 4 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe 10 von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Vergleich 15 zum Beispiel 15 mit der gleichen Menge Kraftstoffadditiv eine praktisch komplette Reinhaltung der Einlaßventile erreicht wird.

Beispiel 17 (Vergleichsversuch)

20 Ottokraftstoff gemäß Beispiel 5 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert.

Beispiel 18 (erfindungsgemäß)

- 30 Ottokraftstoff gemäß Beispiel 6 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Vergleich zum Beispiel 17 mit der gleichen Menge Kraftstoffadditiv eine
- 40 Beispiel 19 (Vergleichsversuch)

Ottokraftstoff gemäß Beispiel 7 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-

praktisch komplette Reinhaltung der Einlaßventile erreicht wird.

45 Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht

additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert.

Beispiel 20 (erfindungsgemäß)

5

Ottokraftstoff gemäß Beispiel 8 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß 10 wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß deutlich weniger Kraftstoffadditiv im Vergleich zu Beispiel 19 zur größen-ordnungsmäßig gleichen Reinhaltung der Einlaßventile benötigt 15 wird.

Beispiel 21 (Vergleichsversuch)

Ottokraftstoff gemäß Beispiel 9 wurde hinsichtlich seiner Eignung 20 für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich zus reduziert.

Beispiel 22 (erfindungsgemäß)

Ottokraftstoff gemäß Beispiel 10 wurde hinsichtlich seiner Eig30 nung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit
Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht
additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich
35 reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Vergleich
zu Beispiel 21 mit der gleichen Menge Kraftstoffadditiv eine
deutlich bessere Reinhaltung der Einlaßventile erreicht wird.

Beispiel 23 (Vergleichsversuch)

40

Ottokraftstoff gemäß Beispiel 11 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit
Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsge45 mäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht

additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert.

Beispiel 24 (erfindungsgemäß)

5

15

Ottokraftstoff gemäß Beispiel 12 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Vergleich zu Beispiel 23 mit der gleichen Menge Kraftstoffadditiv eine deutlich bessere Reinhaltung der Einlaßventile erreicht wird.

Tabelle 2

	Additiv	Dosierung [mg/kg]	Einlaß	ventilab entil]	lagerun	gen	
20			Ventil 1	Ventil 2	Ventil 3	Ventil 4	im Mittel
	Beispiel 13	700	40	157	7	87	73 (547)
	Beispiel 14	700	0	0	0	0	0 (239)
5	Beispiel 15	600	19	60	86	34	50 (274)
	Beispiel 16	600	0	1	0	2	1 (239)
0	Beispiel 17	400	0	75	17	182	69 (402)
	Beispiel 18	400	0	2	2	0	(239)
	Beispiel 19	750	31	120	111	30	73 (592)
5	Beispiel 20	350	46	68	38	67	55 (239)
	Beispiel 21	500	181	95	26	68	93 (475)
0	Beispiel 22	500	27	33	14	77	38 (239)
_	Beispiel 23	700	123	12	98	55	72 (558)
	Beispiel 24	700	82	12	23	22	35 (239)

45

(in Klammern der Grundwert des nicht additvierten Kraftstoffes)

Patentansprüche

- 1. Kraftstoffzusammensetzung enthaltend in einer größeren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 42 Vol.- % und einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_N) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus
- (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
 - (b) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen,
- 20 (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
 - (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
- (f) Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,
- 35 (g) Carbonsäureestergruppen,
 - (h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen und
 - (i) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen
- 45 aufweist.

40

2. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (a) Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen, Polybuten oder Polyisobuten mit $M_N=300$ bis 5000.

5

10

- 3. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (b) Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades P = 5 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff.
- 4. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (c) Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit M_N = 300 bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen.
- 5. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (d) Copolymere von C_2 - C_{40} -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind.

25

6. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (e) Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters.

30

- 7. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (f) Polyether oder Polyetheramine, erhältlich durch Umsetzung von C_2 - C_{30} -Alkanolen, C_6 - C_{60} -Alkandiolen, Mono- oder Di- C_2 - C_{30} -alkylaminen, C_1 - C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder C_1 - C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis
- C_1 - C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder C_1 - C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen.

40

45

8. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (g) Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen.

- 9. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (h) Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, erhältlich durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N=300$ bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Wege oder über das chlorierte Polyisobuten.
- Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (i) Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen.
- 11. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%.
 - 12. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 11, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-%.

20

- 13. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 12, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Sauerstoffgehalt von maximal 2,7 Gew.-%.
- 25 14. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 13, enthaltend die Ottokraftstoffadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) in einer Menge von 1 bis 5000 Gew.-ppm.

30

35

40

Interna. Il Application No PCT/EP 00/00911

IPC 7	C10L1/22 C10L1/18 C1	0L1/24	C10L10/00	C10L10/0	04
A					
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	o International Patent Classification (IPC) or to both nation SEARCHED	al classification a	nd IPC		
Minimum de IPC 7	cumentation searched (classification system followed by C10L	classification syr	nbols)		
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the e	xtent that such d	ocuments are included in	the fields searche	d
Electronic d	lata base consulted during the international search (name	of data base and	l, where practical, search	terms used)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate	o, of the relevant	passages		Relevant to claim No.
X	WO 95 23836 A (ORR WILLIAM 8 September 1995 (1995-09-0				1,2, 11-14
Y	page 176 -page 177 page 192 -page 193				3-9
Y	DE 44 25 835 A (BASF AG) 25 January 1996 (1996-01-25 cited in the application the whole document)			3
Y	EP 0 476 485 A (BASF AG) 25 March 1992 (1992-03-25) cited in the application the whole document				4
		-/			
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X	Patent family member	rs are listed in ann	өх.
"A" docume consider filing of the citation of the citation flater to the citation of the citat	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	"X" d	ter document published a or priority date and not in cited to understand the printention ocument of particular relevances be considered now notive an inventive step vocument of particular relevannot be considered to indocument is combined with ments, such combination in the art.	conflict with the appropriate or theory wance; the claimed el or cannot be convince; the claimed vance; the claimed vance; the claimed hone or more other being obvious to a same patent family	pplication but inderlying the dinvention insidered to insidered to it is taken alone dinvention in step when the er such docuperson skilled
	actual completion of the international search 1 July 2000		Date of mailing of the inter	national search re	port
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer De La Morin	erie, B	,

Interna al Application No PCT/EP 00/00911

tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Olation of document, with indicator, who is appropriate, or the following passages	11010101111110
EP 0 307 815 A (BASF AG) 22 March 1989 (1989-03-22) cited in the application the whole document	5
EP 0 639 632 A (OEMV AG) 22 February 1995 (1995-02-22) cited in the application the whole document	
EP 0 543 225 A (BASF AG) 26 May 1993 (1993-05-26) the whole document	7
EP 0 704 519 A (BASF AG) 3 April 1996 (1996-04-03)	8
the whole document	2,7
EP 0 565 285 A (BP CHEM INT LTD) 13 October 1993 (1993-10-13) the whole document	9
FR 2 174 787 A (ETHYL CORP) 19 October 1973 (1973-10-19) page 2; table 1	1,11,13, 14
WO 95 33022 A (ORR WILLIAM C) 7 December 1995 (1995-12-07)	1,2, 11-14
page 165; examples 130,141 page 192 -page 194	10
EP 0 831 141 A (BP CHEMICALS ADDITIVES) 25 March 1998 (1998-03-25) cited in the application the whole document	10
US 4 191 537 A (HONNEN LEWIS R ET AL) 4 March 1980 (1980-03-04) the whole document	7
US 5 057 122 A (BLAIN DAVID A ET AL) 15 October 1991 (1991-10-15) the whole document	7
WO 94 20593 A (MOBIL OIL CORP) 15 September 1994 (1994-09-15) the whole document	1,9,11, 13,14
WO 96 25473 A (BP CHEMICALS ADDITIVES ;ARAL AG (DE); GOGOLIN ORTWIN AUGUST WILHEL) 22 August 1996 (1996-08-22) the whole document	1,9,14
	EP 0 307 815 A (BASF AG) 22 March 1989 (1989-03-22) cited in the application the whole document EP 0 639 632 A (0EMV AG) 22 February 1995 (1995-02-22) cited in the application the whole document EP 0 543 225 A (BASF AG) 26 May 1993 (1993-05-26) the whole document EP 0 704 519 A (BASF AG) 3 April 1996 (1996-04-03) the whole document EP 0 565 285 A (BP CHEM INT LTD) 13 October 1993 (1993-10-13) the whole document FR 2 174 787 A (ETHYL CORP) 19 October 1973 (1973-10-19) page 2; table 1 WO 95 33022 A (ORR WILLIAM C) 7 December 1995 (1995-12-07) page 165; examples 130,141 page 192 -page 194 EP 0 831 141 A (BP CHEMICALS ADDITIVES) 25 March 1998 (1998-03-25) cited in the application the whole document US 4 191 537 A (HONNEN LEWIS R ET AL) 4 March 1980 (1980-03-04) the whole document US 5 057 122 A (BLAIN DAVID A ET AL) 15 October 1991 (1991-10-15) the whole document WO 94 20593 A (MOBIL OIL CORP) 15 September 1994 (1994-09-15) the whole document WO 96 25473 A (BP CHEMICALS ADDITIVES ;ARAL AG (DE); GOGOLIN ORTWIN AUGUST WILHEL) 22 August 1996 (1996-08-22)

information on patent family members

Interna II Application No
PCT/EP 00/00911

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9523836 A	08-09-1995	AP 790 A AU 2115995 A AU 3511799 A BR 9507429 A CA 2184490 A CN 1150447 A EP 0748364 A JP 10500710 T AU 2692795 A CA 2194572 A	16-12-1999 18-09-1995 19-08-1999 16-09-1997 08-09-1995 21-05-1997 18-12-1996 20-01-1998 21-12-1995 07-12-1995
DE 4425835 A	25-01-1996	EP 0763079 A WO 9533022 A AT 179455 T CA 2154040 A DE 59505785 D WO 9603479 A	19-03-1997 07-12-1995
EP 0476485 A	 25-03-1992	EP 0772664 A ES 2130631 T GR 3030188 T JP 10503225 T US 5980594 A DE 4030164 A	14-05-1997 01-07-1999 31-08-1999 24-03-1998 09-11-1999 26-03-1992
		AT 105328 T CA 2050967 A DE 59101564 D	25-03-1992 15-05-1994 25-03-1992 09-06-1994
EP 0307815 A	22-03-1989	DE 3730885 A DE 3733172 A AT 74620 T DE 3869887 A JP 1101394 A US 4959077 A	23-03-1989 20-04-1989 15-04-1992 14-05-1992 19-04-1989 25-09-1990
EP 0639632 A	22-02-1995	AT 400149 B AT 163693 A AT 165389 T CZ 9401985 A DE 59405767 D HU 69325 A, E SI 639632 T SK 97094 A	25-10-1995 15-02-1995 15-05-1998 15-03-1995 28-05-1998 28-09-1995 31-08-1998 08-03-1995
EP 0543225 A	26-05-1993	DE 4137852 A AT 134653 T CA 2082436 A DE 59205470 D ES 2083653 T US 5348560 A	19-05-1993 15-03-1996 17-05-1993 04-04-1996 16-04-1996 20-09-1994
EP 0704519 A	03-04-1996	DE 4434603 A DE 59505828 D ES 2131243 T	04-04-1996 10-06-1999 16-07-1999
EP 0565285 A	13-10-1993	AU 3684493 A DE 69310605 D DE 69310605 T	14-10-1993 19-06-1997 04-09-1997

Information on patent family members

Interna di Application No PCT/EP 00/00911

	itent document I in search report		Publication date		atent family nember(s)	Publication date
EP	0565285	A	<u> </u>	HU	68485 A,B	28-06-1995
				JP	6279770 A	04-10-1994
				US	5588973 A	31-12-1996
				ZA	9302328 A	30-09-1994
FR	2174787	A	19-10-1973	NONE		
WO	9533022	Α	07-12-1995	AP	790 A	16-12-1999
				AU	2115995 A	18-09-1995
				AU	2692795 A	21-12-1995
				AU	3511799 A	19-08-1999
				BR	9507429 A	16-09-1997
				CA	2184490 A	08-09-1995
				CA	2194572 A	07-12-1995
				CN	1150447 A	21-05-1997
				EP	0748364 A	18-12-1996
				EP Jp	0763079 A	19-03-1997
				WO	10500710 T 9523836 A	20-01-1998 08-09-1995
	0021141		OF AS 1000	ه براه چمې ويي خميه خمله خاکه نړ		عاد بکرد ماند شده است شاه که ۱۳۰۰ که شده است است است است ا
EP	0831141	Α	25-03-1998	JP US	10158323 A 5876468 A	16-06-1998 02-03-1999
US	4191537	A	04-03-1980	 US	4160648 A	10-07-1979
		• •	01 00 2000	AU	501906 B	05-07-1979
				AU	2630277 A	04-01-1979
				AU	511181 B	31-07-1980
				AU	2630377 A	04-01-1979
				BE	855961 A	17-10-1977
				BE	855962 A	17-10-1977
				BR	7703994 A	04-04-1978
				BR	7703995 A	04-04-1978
				CA	1096879 A	03-03-1981
				CA CH	1103026 A 636638 A	16-06-1981 15-06-1983
				DE	2727502 A	12-01-1978
				DE	2727503 A	29-12-1977
				FR	2361462 A	10-03-1978
				FR	2355903 A	20-01-1978
				GB	1581868 A	31-12-1980
				GB	1585389 A	04-03-1981
				IT	1114809 B	27-01-1986
				IT	1115528 B	03-02-1986
				JP	1048377 C	28-05-1981
				JP	53002505 A	11-01-1978
				JP	55039278 B	09-10-1980
				JP	1104848 C	16-07-1982 24-12-1977
				JP JP	52155607 A 56048556 B	24-12-1977 16-11-1981
				MX	4821 E	21-10-1982
				MX	170768 B	13-09-1993
				NL	7706849 A,B,	23-12-1977
				NL.	7706850 A,B,	23-12-1977
				ÜS	4236020 A	25-11-1980
				US	4288612 A	08-09-1981
US.	5057122	A	15-10-1991	US	5217635 A	08-06-1993

Information on patent family members

Interns is Application No PCT/EP 00/00911

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date	
WO 9420593	Α	15-09-1994	AU	669439	В	06-06-1996	
			AU	6442994	Α	26-09-1994	
			DE	69415512	D	04-02-1999	
			DE	69415512	T	20-05-1999	
			EP	0687289	Α	20-12-1995	
			NZ	263659	A	26-11-1996	
			US	6004361	Α	21-12-1999	
			US	5976201	A	02-11-1999	
WO 9625473	Α	22-08-1996	NONE	بیت برن مند مند مند بای کار شاه ۱۹۳۰ در در در مند مند مند بای کار شاه ۱۹۳۰ در در در مند مند مند بای کار در			

Intern: .ales Aktenzeichen PCT/EP 00/00911

IPK 7	C10L1/22 C10L1/18 C10L1/24	C10L10/00 C10L1	10/04
Nach der Int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C10L	(e)	
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sov		
	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete s	juchbegriffe)
	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 23836 A (ORR WILLIAM C) 8. September 1995 (1995-09-08)		1,2, 11-14
Υ	Seite 176 -Seite 177 Seite 192 -Seite 193		3-9
Y -	DE 44 25 835 A (BASF AG) 25. Januar 1996 (1996-01-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument		3
Y	EP 0 476 485 A (BASF AG) 25. März 1992 (1992-03-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument		4
		/	
entr	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X . Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffer aber n aber n "E" älteres Anmel "L" Veröffer schein ander soll od ausge "O" Veröffer eine B "P" Veröffer dem b	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erwen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie stührt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum aber nach	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlicher Tätigkeit beruhend betra "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden zumg; die beanspruchte Erfindung zhung nicht als neu oder auf zichtet werden zumg; die beanspruchte Erfindung zeit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	1. Juli 2000	Absendedatum des Internationalen Rec	cherchenberichts
Name und f	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	De La Morinerie,	В

interna ales Aktenzeichen
PCT/EP 00/00911

 	Zung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komi	menden Teile Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 307 815 A (BASF AG) 22. März 1989 (1989-03-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	5
Y	EP 0 639 632 A (OEMV AG) 22. Februar 1995 (1995-02-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	6
Y	EP 0 543 225 A (BASF AG) 26. Mai 1993 (1993-05-26) das ganze Dokument	7
Y A	EP 0 704 519 A (BASF AG) 3. April 1996 (1996-04-03) das ganze Dokument	8 2,7
Y	EP 0 565 285 A (BP CHEM INT LTD) 13. Oktober 1993 (1993-10-13) das ganze Dokument	9
X	FR 2 174 787 A (ETHYL CORP) 19. Oktober 1973 (1973-10-19) Seite 2; Tabelle 1	1,11,13, 14
X Y	WO 95 33022 A (ORR WILLIAM C) 7. Dezember 1995 (1995-12-07) Seite 165; Beispiele 130,141 Seite 192 -Seite 194	1,2, 11-14 10
Y	EP 0 831 141 A (BP CHEMICALS ADDITIVES) 25. März 1998 (1998-03-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	10
Α	US 4 191 537 A (HONNEN LEWIS R ET AL) 4. März 1980 (1980-03-04) das ganze Dokument	7
Α	US 5 057 122 A (BLAIN DAVID A ET AL) 15. Oktober 1991 (1991-10-15) das ganze Dokument	7
Α	WO 94 20593 A (MOBIL OIL CORP) 15. September 1994 (1994-09-15) das ganze Dokument	1,9,11, 13,14
A	WO 96 25473 A (BP CHEMICALS ADDITIVES ;ARAL AG (DE); GOGOLIN ORTWIN AUGUST WILHEL) 22. August 1996 (1996-08-22) das ganze Dokument	1,9,14

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna. les Aktenzeichen
PCT/EP 00/00911

	erchenbericht Patentdokume	ent	Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 95	23836	A	08-09-1995	AP AU AU BR CA CN EP JP AU CA EP	790 A 2115995 A 3511799 A 9507429 A 2184490 A 1150447 A 0748364 A 10500710 T 2692795 A 2194572 A 0763079 A	16-12-1999 18-09-1995 19-08-1999 16-09-1997 08-09-1995 21-05-1997 18-12-1996 20-01-1998 21-12-1995 07-12-1995 19-03-1997
DE 44	25835	A	25-01-1996	WO AT CA DE WO EP ES GR JP US	9533022 A 179455 T 2154040 A 59505785 D 9603479 A 0772664 A 2130631 T 3030188 T 10503225 T 5980594 A	19-03-1997 07-12-1995 15-05-1999 22-01-1996 02-06-1999 08-02-1996 14-05-1997 01-07-1999 31-08-1999 24-03-1998 09-11-1999
EP 04	76485	Α	25-03-1992	DE AT CA DE	4030164 A 105328 T 2050967 A 59101564 D	26-03-1992 15-05-1994 25-03-1992 09-06-1994
EP 03	07815	Α	22-03-1989	DE DE AT DE JP US	3730885 A 3733172 A 74620 T 3869887 A 1101394 A 4959077 A	23-03-1989 20-04-1989 15-04-1992 14-05-1992 19-04-1989 25-09-1990
EP 06	39632	A	22-02-1995	AT AT CZ DE HU SI SK	400149 B 163693 A 165389 T 9401985 A 59405767 D 69325 A,B 639632 T 97094 A	25-10-1995 15-02-1995 15-05-1998 15-03-1995 28-05-1998 28-09-1995 31-08-1998 08-03-1995
EP 05	43225	A	26-05-1993 ·	DE AT CA DE ES US	4137852 A 134653 T 2082436 A 59205470 D 2083653 T 5348560 A	19-05-1993 15-03-1996 17-05-1993 04-04-1996 16-04-1996 20-09-1994
EP 07	04519	A	03-04-1996	DE DE ES	4434603 A 59505828 D 2131243 T	04-04-1996 10-06-1999 16-07-1999
EP 05	65285	Α	13-10-1993	AU DE DE	3684493 A 69310605 D 69310605 T	14-10-1993 19-06-1997 04-09-1997

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna. .les Aktenzeichen
PCT/EP 00/00911

	lecherchenberich Irtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP	0565285	A		HU JP US	68485 A 6279770 A 5588973 A	N N	28-06-1995 04-10-1994 31-12-1996
 FR	 2174787			ZA KEIN	9302328 A		30-09-1994
WO	9533022	Α	07-12-1995	AP	790 A		16-12-1999
				AU AU	2115995 A 2692795 A	_	18-09-1995 21-12-1995
				AU	3511799 A		19-08-1999
				BR	9507429 A	•	16-09-1997
				CA	2184490 A	_	08-09-1995
				CA	2194572 A		07-12-1995
				CN Ep	1150447 A 0748364 A		21-05-1997 18-12-1996
				EP	0748304 A		19-03-1997
				JP	10500710 T		20-01-1998
·			·	WO	9523836 A		08-09-1995
EP	0831141	Α	25-03-1998	JP US	10158323 A 5876468 A	-	16-06-1998 02-03-1999
US	4191537	A	04-03-1980	US	4160648 A		10-07-1979
				AU	501906 B		05-07-1979
				AU AU	2630277 A 511181 B		04-01-1979 31-07-1980
				AU	2630377 A		04-01-1979
				BE	855961 A	=	17-10-1977
				BE	855962 A	•	17-10-1977
				BR BR	7703994 A 7703995 A	_	04-04-1978 04-04-1978
				CA	1096879 A	<u>-</u>	03-03-1981
				CA	1103026 A		16-06-1981
				CH	636638 A		15-06-1983
				DE	2727502 A	=	12-01-1978
				DE FR	2727503 A 2361462 A		29-12-1977 10-03-1978
				FR	2355903 A		20-01-1978
				GB	1581868 A	1	31-12-1980
				GB	1585389 A		04-03-1981
				IT IT	1114809 B 1115528 B		27-01-1986 03-02-1986
				ĴР	1048377 C		28-05-1981
				JP	53002505 A	l .	11-01-1978
	,			JP	55039278 B		09-10-1980
				JP JP	1104848 C 52155607 A		16-07-1982 24-12-1977
				JP	56048556 B		16-11-1981
				MX	4821 E		21-10-1982
				MX	170768 B	}	13-09-1993
				NL	7706849 A		23-12-1977
				NL US	7706850 A 4236020 A	-	23-12-1977 25-11-1980
				US	4288612 A		08-09-1981
US	5057122	A	15-10-1991	US	5217635 A		08-06-1993

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 00/00911

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9420593	A	15-09-1994	AU AU DE DE EP NZ US	669439 B 6442994 A 69415512 D 69415512 T 0687289 A 263659 A 6004361 A 5976201 A	06-06-1996 26-09-1994 04-02-1999 20-05-1999 20-12-1995 26-11-1996 21-12-1999 02-11-1999
WO 9625473	Α	22-08-1996	KEINE		

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamille)(Juli 1992)